Iranian Food Science and Technology Research Journal
Vol. 17, No. 2, June. July. 2021, p. 299- 313

نشریه پژوهشهای علوم و صنایع غذایی ایران
جلد ۱۷، شماره ۲، خرداد-تیر ۱۴۰۰ ص.۳۱۳-۲۹۹

مقاله پژوهشی

بهینه‌سازی خواص مکانیکی و نوری نانوکامپوزیت‌های بر پایه پلی‌وینیل الکل به‌منظور بسته‌بندی مواد غذایی

مریم زمانیان[1]- حسن صدرنیا[2]*- مهدی خجسته‌پور[2]- فرشته حسینی[3]- جولز تیبالت[4]

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۱۱/۰۳
تاریخ پذیرش: ۱۳۹۹/۰۳/۱۳

چکیده

در این پژوهش، برای بهبود ویژگی‌های فیلم‌های بر پایه پلی‌وینیل الکل (PVA) از دو نوع نانوذره دی اکسید تیتانیوم (TiO_2) (۱و۲ درصد وزنی) و مونت موریلونیت (MMT) (۲و ۴ درصد وزنی) به‌صورت توأم استفاده گردید و سپس تأثیر این دو نانوذره بر خواص مکانیکی (مدول یانگ و مقاومت کششی)، ویژگی‌های رنگ (تفاوت رنگ‌سنجی کل و ضریب سفیدی) و میزان عبور نور در فیلم‌ها توسط روش سطح پاسخ (RSM) مورد بررسی قرار گرفت. جهت تعیین مشخصات فیلم‌ها از تکنیک‌های مختلفی نظیر پراش اشعه ایکس و میکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده شد. الگوهای پراش X نشان دادند که نانوذرات به‌خوبی در ماتریس پلیمر پخش شده‌اند و ریز ساختار فیلم‌های PVA/TiO_2 و PVA/MMT از نوع لایه‌لایه می‌باشد. همچنین میکروگراف‌های SEM توزیع خوبی از نانوذرات را در غلظت کم نشان دادند در حالی که در غلظت های بالا تجمع نانوذرات مشاهده شد. در این پژوهش اثر خطی نانوذرات MMT و اثر متقابل TiO_2 و MMT بر مقاومت کششی معنی‌دار بود ($P<۰/۰۵$) در حالی که اثر خطی، درجه دوم و اثر متقابل هر دو نانوذره بر مدول یانگ معنی‌دار بود ($P<۰/۰۱$) و در حالت کلی مقادیر بهینه TiO_2 و MMT به‌ترتیب ۱٪ و ۴٪ برای خواص مکانیکی به‌دست آمد. همچنین وجود هردو نانوذره در ماتریس پلیمر بر میزان عبور نور از فیلم و ΔE مؤثر و معنی‌دار بود ($P<۰/۰۱$). با بررسی سفیدی فیلم‌ها فیلم نانوکامپوزیتی با ترکیب ۲٪ از TiO_2 و ۴٪ از MMT از نظر ظاهری سفیدتر از سایر نمونه‌ها و در حقیقت کدرتر گزارش شد. با بررسی نتایج مختلف آزمایشگاهی و تحلیل آن‌ها با روش سطح پاسخ نمونه بهینه از نظر خواص مکانیکی و فیزیکی نمونه‌ای با TiO_2 ۰/۵٪ و MMT ۴٪ پیشنهاد شد.

واژه‌های کلیدی: نانو کامپوزیت، پلی‌وینیل الکل، بسته‌بندی مواد غذایی، دی‌اکسید تیتانیوم، مونت موریلونیت.

مقدمه

در صنعت بسته‌بندی مواد غذایی، پلیمرها نقش مهمی را در حفاظت از ماده غذایی ایفا می‌کنند. به‌منظور کاهش نگرانی های موجود از تجمع مواد پلاستیکی و اثرات مخرب آن‌ها، محققین به دنبال یافتن پلیمرهای جایگزین زیست تخریب‌پذیر بوده‌اند. از این نظر در سال‌های اخیر مواد اولیه مورد استفاده در بسته‌بندی مواد غذایی مانند بیوپلیمرها به دلیل فراوانی و تخریب‌پذیری آن‌ها بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند (Muratore *et al.*, 2005; XZ Tang *et al.*, 2012).

پلی‌وینیل الکل از جمله بیوپلیمرهای سنتزی محلول در آب و سازگار با محیط زیست است که با توجه به قابلیت تشکیل فیلم و پایداری شیمیایی، کاربردهای مختلفی از جمله پوشش مواد غذایی، دارو و غیره داشته و مورد توجه قرار گرفته است. ضعف الیاف پلی‌وینیل الکل مقاومت و یکپارچگی پایین آن است که می‌توان آن را با اصلاح ساختار، افزودن نانو ذرات و یا کاربرد هر دو مورد بهبود داد (Rouhi *et al.*, 2017). مواد پلاستیک‌ساز (Plasticizers) در فیلم‌ها بسیار مورد استفاده قرار می‌گیرند. تأثیر این مواد بر فیلم‌ها، کاهش نیروهای بین مولکولی، افزایش تحرک زنجیره‌های پلیمر و کاهش دمای انتقال شیشه‌ای (Tg) می‌باشد (Gontard *et al.*, 1993). همچنین این ترکیبات با تغییر شبکه سه‌بعدی زنجیره‌ها سبب افزایش کشش‌پذیری، انعطاف‌پذیری، کاهش مقاومت مکانیکی و پیوستگی الاستیسیتی می‌شوند (Chen, 1995). گلیسرول از پرکاربردترین پلاستیک‌سازها در

۱ و ۲- به‌ترتیب دانشجوی دکتری و دانشیار، گروه مکانیک بیوسیستم، دانشکده کشاورزی، دانشگاه فردوسی مشهد، ایران.
۳- استادیار، گروه افزودنی‌های غذایی، جهاد دانشگاهی مشهد. خراسان رضوی.
۴- استاد، گروه مهندسی شیمی، دانشگاه اتاوا، اتاوا، آنتاریو، کانادا، K1N 6N5.
(*-نویسنده مسئول: Email: hassan.sadrnia@um.ac.ir)
DOI: 10.22067/ifstrj.v17i2.85221

تولید فیلم‌ها است که خصوصیاتی مانند محلولیت در آب، نقطه‌جوش بالا، غیر قطبی و غیرفرار بودن آن، سبب گستردگی کاربرد آن به‌عنوان یک پلاستیک‌ساز بسیار مناسب در مقایسه با دیگر نمونه‌های محلول در آب شده است (Cheng *et al.*, 2006). وجود گروه‌های هیدروکسیل در پلی‌وینیل الکل و گلیسرول[۱] و در نتیجه برقراری پیوند هیدروژنی به‌طور بالقوه می‌تواند باعث امتزاج پذیری و بهبود خواص فیزیکی ترکیبات حاصل از آن‌ها شود. پلی وینل الکل نسبت به نفوذ حلال‌ها و روغن بسیار مقاوم است و مانند یک بازدارنده قوی در برابر اکسیژن عمل می‌کند (Paralikar *et al.*, 2008).

با استفاده از فناوری نانو می‌توان بسیاری از مشکلات موجود در صنایع غذایی را تا حد زیادی برطرف کرد و ویژگی‌های فیلم‌های مورد استفاده در بسته‌بندی را با ایجاد نانو کامپوزیت‌ها تا حدودی اصلاح نمود. نانو کامپوزیت به دسته خاصی از کامپوزیت‌ها گفته می‌شود که حداقل یکی از اجزای آن در مقیاس نانو باشد. در نانو کامپوزیت‌های پلیمری نسبت به کامپوزیت‌های معمولی برهم‌کنش بهتری بین شبکه پلیمر و پرکننده وجود دارد. توزیع یکنواخت نانو ذرات در ماتریس‌های پلیمری موجب افزایش سطح تماس ماتریس و نانو ذرات می‌شود که بهبود خواص گرمایی، مکانیکی و ممانعتی نسبت به رطوبت و گاز را سبب می‌شود. توزیع نانو ذرات در ماتریس پلیمر با کاهش اندازه نانو ذرات مشکل‌تر خواهد بود زیرا تمایل زیادی به تجمع با کلوخه‌ای شدن دارند که نقطه ضعفی برای ماتریس پلیمر محسوب می‌شود (Oleyaei *et al.*, 2016a).

امروزه پلیمرهای نانو کامپوزیتی یک انتخاب ارزان‌قیمت برای کاربرد بسته‌بندی هستند همچنین این بسته‌بندی‌ها از شفافیت بیشتر ، استحکام بالا، وزن کم و مقاومت در برابر حرارت، نفوذ اکسیژن، رطوبت و مواد فرار برخوردارند (Ciprari, 2004; Hussain *et al.*, 2006) که منجر به افزایش زمان ماندگاری مواد غذایی می‌شوند. فناوری نانو و استفاده از بسته‌بندی‌های نانو کامپوزیتی زمان ماندگاری مواد غذایی مثل گوشت‌های فرآیندی، پنیر، آرد قنادی، غلات و غذاهای کنسرو شده را افزایش می‌دهد. همچنین این بسته‌ها از پخش بو جلوگیری کرده، مانع جذب طعم یا ویتامین‌های موجود در غذا به‌وسیله بسته‌بندی می‌شوند (Arora *et al.*, 2010). همچنین مدول بالاتر این ذرات نسبت به ماتریس پلیمر، سفتی پلیمرها را افزایش می‌دهد. مهم‌ترین نانو ذرات بکار رفته در ماتریس‌های بیوپلیمری نانو ذرات معدنی مانند نانو رس مونت موریلونیت، دی‌اکسید تیتانیوم، و نانو پرکننده‌های طبیعی و آلی مانند نانوکریستال سلولز، نانوکریستال کیتوزان و نانوکریستال نشاسته هستند (Rhim *et al.*, 2007). مونت موریلونیت[۲] (MMT) یکی از انواع سیلیکات‌های لایه‌ای است که به دلیل دارا بودن سطح بالا (۷۵۰-۸۰۰ m^2/g) و مدول الاستیک[۳] بالا (۱۷۸ GPa) بسیار مورد توجه است (Kumar, 2009). افزودن نانو ذرات آب‌دوست MMT به ماتریس پلیمر PVA نه‌تنها سبب کاهش دمای انتقال شیشه‌ای پلیمر (Tg) و تبلور آن شده و افزایش فاز آمورف پلیمر را تسهیل می‌کند، بلکه باعث افزایش هدایت یونی آن می‌شود. سازگاری بالای PVA با سدیم مونت موریلونیت (Na^+MMT) منجر به تشکیل فیلم‌های نانو کامپوزیتی شده است که از نظر مکانیکی و حرارتی خواص بهتری را نشان داده‌اند (Yang *et al.*, 2008). افزودن نانو ذرات مونت موریلونیت به ماتریس پلیمر به دلیل ساختار لایه‌ای نانوذرات رس سبب افزایش مسیر عبور گاز (Bodaghi *et al.*, 2015) و کاهش عبور اکسیژن می‌گردد. همچنین خواص حرارتی و مکانیکی را بهبود می‌بخشد (Yang *et al.*, 2008).

همچنین نانوذرات فلزی غیر آلی دی‌اکسید تیتانیوم[۴] به دلیل داشتن ویژگی‌هایی مانند هزینه تولید نسبتاً پائین، جذب نسبتاً یکنواخت نور مرئی و پرتوهای فرابنفش (UV)، شاخص پراکندگی بالای نور (>۲/۵) و خاصیت فتوکاتالیستی بسیار مورد توجه می‌باشند (Mahshid *et al.*, 2006; Ren *et al.*, 2015). دی‌اکسید تیتانیوم در نانو کامپوزیت‌های مورد استفاده در بسته‌بندی مواد غذایی به‌دلیل پایداری شیمیایی بالا (Kaler *et al.*, 2018) خواص مکانیکی (Oleyaei *et al.*, 2016a; Yousefi *et al.*, 2019) و افزایش خاصیت تخریب پذیری پلیمرها (Kubacka *et al.*, 2007) کاربرد زیادی دارد و همچنین می‌تواند سبب از بین رفتن ترکیبات بدبو، لکه‌های رنگی و عوامل آلرژی‌زا و فساد میکروارگانیسم‌های بیماری‌زا در حضور تابش پرتوهای UV گردد. علاوه بر این عمر نگهداری و انبارداری سبزی‌ها و میوه‌های آماده مصرف را افزایش می‌دهد (Xiao-*et al.*, 2004).

اخیراً مطالعاتی در زمینه افزایش نانوذرات با ابعاد مختلف به ماتریس پلیمر انجام شده است. در پژوهشی افزایش هم‌زمان نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم و مونت موریلونیت به پلیمر اثر مطلوبی بر جذب اشعه ماورا بنفش و خواص حائل فیلم نانوکامپوزیتی داشته است (Bodaghi *et al.*, 2015). اثر مونت‌موریلونیت و نانوبلور سلولز بر خواص فیزیکی فیلم‌های آمیخته کربوکسی متیل سلولز– پلی‌وینیل الکل مورد بررسی قرار گرفت. فیلم‌های کربوکسی متیل سلولز (CMC)- پلی‌وینیل‌الکل (PVA) – نانو خاک رس (MMT) و کربوکسی متیل‌سلولز–

1 Glycerol
2 Montmorillonite (MMT)
3 Elastic Modulus
4 Titanium Dioxide (TiO_2)

پلی‌وینیل‌الکل- نانو بلور سلولوز (CNC)، حاوی مقادیر ۳ تا ۱۰٪ (وزنی/ وزنی CMC) نانو ذرات با استفاده از روش قالب‌ریزی تولید و خواص فیزیکی آن‌ها مقایسه شد تا اثر استفاده از CNC به‌جای نانو خاک رس در فیلم‌های بر پایه کربوکسی متیل سلولوز مشخص شود. نتایج نشان داد در سطح ۱۰٪، تفاوت بین نانو ذرات در کاهش جذب رطوبت، در سطح ۵٪ معنی‌دار نبود. فیلم‌های حاوی نانو خاک رس، استحکام مکانیکی بیشتری را در مقایسه با فیلم‌های حاوی CNC نشان دادند (فخری و همکاران، ۱۳۹۰). اثر تقویت‌کنندگی دی‌اکسید تیتانیوم (TiO_2) و مونت موریلونیت (MMT) در فیلم نانوکامپوزیتی حاصل از نشاسته سیب‌زمینی (خواص حائل، حرارتی و مکانیکی) مورد بررسی قرار گرفت. در این فیلم نانو ذرات صفحه‌ای رس در دو سطح ۵٪ wt و ۳ و نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم در سه سطح ۲٪ wt و ۱، ۰/۵ مورد استفاده قرار گرفتند. استحکام کششی (TS)، خزش (EB) و نقطه ذوب فیلم پس از افزایش MMT و TiO_2 افزایش پیدا کرد. نفوذپذیری بخار آب (WVP) و عبور پرتوهای مرئی UVA، UVB و UVC با افزایش مقدار مونت موریلونیت و دی‌اکسید تیتانیوم کاهش پیدا کرد. حالت بهینه در خواص اندازه‌گیری شده با کاربرد MMT ۳٪ و TiO_2 ۲٪ به‌دست آمد (Oleyaei *et al*., 2016b). در مطالعه‌ای فیلم نانوکامپوزیت (PBAT)، پلی (بوتیلن- آدیپات- ترفتالات) حاوی نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم تهیه شده و موردبررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که با افزودن نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم مقاومت مکانیکی و خاصیت ضدمیکروبی فیلم افزایش یافته و میزان عبور اکسیژن از این فیلم کاهش می‌یابد. بهترین حالت هماهنگ در میان خواص مکانیکی، حائل و میکروبی با افزودن ۱۰٪ وزنی نانو ذره TiO_2 به پلیمر به‌دست آمد (Venkatesan *et al*., 2017).

در این تحقیق هدف تخمین اثر ترکیب غلظت‌های مختلف نانوذرات کروی دی‌اکسید تیتانیوم و صفحه‌ای مونت موریلونیت بر خواص فیزیکی، نوری و مکانیکی فیلم‌های $PVA/TiO_2/MMT$ حاصل و تعیین ترکیب بهینه بر خواص مورد نظر با روش سطح پاسخ می‌باشد.

مواد و روش‌ها

پلی وینیل الکل (Mw=145000 gm/mole)، نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم (TiO_2، آناتاز، ۹۹٪ با قطر ۲۰ نانومتر) و سدیم مونت موریلونیت (MMT,K10) استفاده شده در این تحقیق از شرکت سیگما آلدریچ Sigma–Aldrich Chemicals و گلیسرول از شرکت مرک (Darmstadt, Germany) خریداری شد.

تهیه فیلم‌های نانوکامپوزیتی

فیلم‌های پلی وینیل الکل، پلی وینیل الکل- مونت موریلونیت، پلی‌وینیل الکل- دی‌اکسید تیتانیوم و پلی وینیل الکل– مونت موریلونیت- دی‌اکسید تیتانیوم به روش محلول‌سازی آماده شدند. در ابتدا برای هر نمونه فیلم ۱/۸ g پلی‌وینیل الکل در آب دیونیزه ریخته (۵۰ ml) و به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط نگهداری شد. محلول فوق در دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳ ساعت همراه با هم‌زدن با همزن مغناطیسی حرارت‌دهی شد و تا دمای محیط خنک گردید. از سوی دیگر ترکیبات مختلف نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم (wt٪ ۲، ۱، صفر وزن پلیمر) و مونت موریلونیت (wt ٪۴، ۲، صفر) به‌طور جداگانه به مقدار مشخص آب دیونیزه اضافه و به مدت ۱۲ ساعت (۵۰۰ rpm) با استفاده از همزن مغناطیسی هم‌زده شد و پس از آن به مدت ۲۰ دقیقه از هموژنایزر اولتراسونیک (BANDELIN SONOPULS UW 3200, 100W) به‌منظور پخش مناسب ذرات استفاده گردید. پس از آن محلول نانوذره به همراه گلیسرول (۳۰٪ وزن پلیمر) به محلول پلیمر افزوده شد و در انتها با زدودن حباب‌های موجود محلول حاصل در پتری‌هایی با قطر ۱۵ سانتی‌متر ریخته و در دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۷۲ ساعت خشک شدند، (شکل ۱).

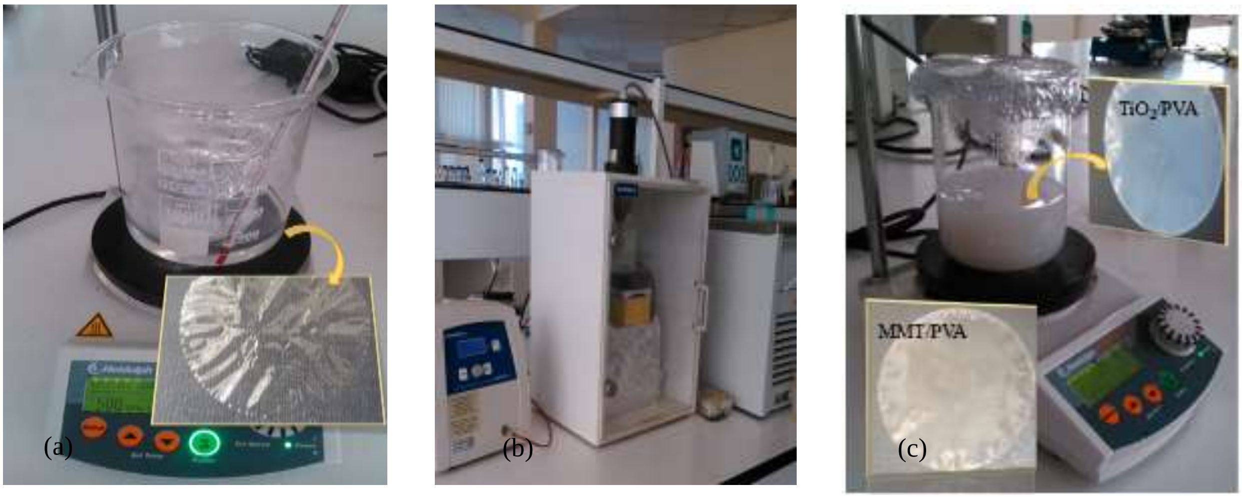
آزمون پراش پرتو ایکس (XRD)

برای شناسایی نحوه پراکنش ذرات نانو در بستر پلیمری و تشکیل نانوکامپوزیت آزمون پراش پرتو ایکس انجام شد. این آزمون با استفاده از طیف‌سنج پراش اشعه ایکس (model Explorer, GNR Company, the Italy) با پرتویی با طول موج ۱/۵۴۴۳۹ آنگستروم با ماده آندی کبالت در زاویه ۸۰–۱۵=θ ۲ درجه برای تیتانیم دی‌اکسید و زاویه ۱۰–۲=۲θ درجه برای مونت موریلونیت صورت گرفت (Destéfanis, 2013; Oleyaei *et al*., 2016a).

آزمون میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

برای بررسی ریزساختار فیلم‌های تولیدی به‌منظور بررسی تأثیر افزودن نانوذرات مونت موریلونیت و تیتانیم دی‌اکسید، از میکروسکوپ الکترونی نشر میدانی (FE-SEM) بنیاد علوم کاربردی رازی مدل MIRA3 ساخت شرکت TESCAN که دارای قدرت تفکیک در حد ۱/۵ nm در ولتاژ ۱۵ KV و ۴/۵ nm در ولتاژ ۱ KV است استفاده شد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی از سطح مقطع فیلم‌ها تهیه گردید. ابتدا فیلم‌ها به کمک چسب نقره بر روی یک پایه آلومینیومی چسبانده شدند. پایه‌ها در یک دستگاه پوشش‌دهنده/ پاشنده (Leichtenstein) تا نقطه بحرانی خشک‌شده و به مدت پنج دقیقه با طلا پوشش داده

شدند. تصویربرداری از نمونه‌ها به‌وسیله میکروسکوپ الکترونی در ولتاژ KV ۵ انجام شد.



شکل ۱- آماده‌سازی فیلم‌های نانوکامپوزیتی، a) پلیمر خالص PVA، b) هموژنایزر اولتراسونیک، c) نانوکامپوزیت MMT/PVA و TiO_2/PVA.

اندازه‌گیری خواص مکانیکی

استحکام کششی نهایی و مدول یانگ فیلم‌ها با استفاده از دستگاه آزمون مکانیکی (H5 KS, Manchester, U.K.) و طبق استاندارد ASTM (ASTM Standard, Method D882-02) اندازه‌گیری گردید. نمونه‌های فیلم به ابعاد ۲۵ ×۸۰ میلی‌متر تهیه شده و قبل از انجام آزمون، به مدت ۲۴ ساعت در رطوبت نسبی ۴۲٪ واجد شرایط شدند. فاصله اولیه بین دوفک دستگاه ۵ cm و سرعت حرکت فک بالایی ۵۰ mm/min در نظر گرفته شد.

اندازه‌گیری میزان عبور نور فیلم‌ها

درصد شفافیت یا میزان عبور نور در فیلم‌ها با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر UV-Vis (CAMSPECM550، انگلستان) در طول موج تعیین شده اندازه‌گیری گردید (Yan *et al*., 2012). فیلم‌ها به ابعاد ۴×۱ سانتی‌متری بریده شده و به مدت ۲۴ ساعت در رطوبت نسبی ۴۲ درصد واجد شرایط شدند. سپس بر روی یکی از سل‌های شفاف طیف‌سنج قرار داده و میزان جذب نمونه قرائت شد. برای محاسبه میزان شفافیت، میزان کدورت فیلم‌ها از رابطه زیر محاسبه شد (Pereda *et al*., 2011):

$$Opacity = \frac{A600}{d} \qquad (1)$$

در این معادله A600 میزان جذب در طول موج ۶۰۰ نانومتر و d متوسط ضخامت فیلم می‌باشد.

رنگ

از دستگاه هانتر لب (color flex، امریکا) برای سنجش رنگ نمونه‌های فیلم استفاده شد . اطلاعات رنگ بر اساس کمیسیون بین المللی رنگ (CIE) با سه فاکتور a (قرمزی- سبزی)، b (زردی- آبی) و L (روشنی) مشخص می‌گردد. نمونه پلیمر خالص به‌عنوان شاهد انتخاب شده و ΔE، تفاوت رنگ سنجی کل، برای هر نمونه نسبت به شاهد محاسبه گردید (Gharoy Ahangar *et al*., 2015).

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2} \qquad (2)$$

برای محاسبه ضریب سفیدی (Whiteness Index, WI) نمونه‌های فیلم از فرمول بولین و هاکسول (۱۹۹۸) و رابطه زیر استفاده شد:

$$WI = 100 - [(100 - L)^2 + a^2 + b^2]^{0.5} \qquad (3)$$

تجزیه و تحلیل آماری داده‌ها

برای بهینه‌سازی ویژگی‌های فیزیکی و مکانیکی نانوکامپوزیت‌های پلی وینیل الکل از روش آماری سطح پاسخ استفاده شد. در این تحقیق طرح 3- Level Factorial برای انجام آزمایش‌ها استفاده و به‌منظور محاسبه واریانس، ۱۳ آزمایش شامل ۵ تکرار در نقطه مرکزی استفاده گردید. متغیرهای مستقل شامل غلظت نانو ذرات تیتانیم دی‌اکسید (x_1٪) و غلظت نانو ذرات مونت موریلونیت (x_2٪) و متغیر وابسته شامل ویژگی‌های مکانیکی، رنگ فیلم‌ها و میزان عبور نور در ۶۰۰ nm بودند.

نرم‌افزار Design-Expert (نسخه ۷) برای تجزیه‌وتحلیل داده‌ها و رسم نمودارهای سطح پاسخ مورد استفاده قرار گرفت و به‌منظور تجزیه و تحلیل از معادله چند جمله‌ای درجه دوم زیر استفاده شده است:

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^{k} \beta_i X_i + \sum_{i=1}^{k} \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{\substack{i=1 \\ i<j}}^{k-1} \sum_{j=2}^{k} \beta_{ij} X_i X_j \quad (۴)$$

در این فرمول Y پاسخ مدل یا متغیر وابسته می‌باشد، X_i و X_j متغیرهای مستقل، β_0 ضریب ثابت (عرض از مبدأ) و β_i، β_{ii}، β_{ij} به‌ترتیب ضریب اثر خطی، اثر درجه دوم و اثر متقابل هستند.

نتایج و بحث

بررسی ساختار نانوکامپوزیت به کمک الگوی پراش پرتو ایکس (XRD)

از آزمون XRD به‌منظور بررسی روش اختلاط دوفاز نانوذره و ماتریس پلیمر استفاده می‌شود. شکل ۲ الگوی پراش پرتو X برای فیلم‌های PVA-TiO_2 دارای سطوح مختلف TiO_2 (صفر، ۱ و ۲ درصد)، فیلم‌های PVA-MMT دارای سطوح مختلف MMT (صفر، ۲ و ۴ درصد) را نشان می‌دهد. TiO_2 خالص پیک‌های مشخصی در زوایای °۷۵/۶۷، ۷۵/۴۶، ۶۳/۰۸، ۵۴، ۴۸/۷، ۳۸/۵۵، ۳۷/۶۵، ۲۶ =2θ نشان می‌دهد که ساختار آناتاز می‌باشد. پراش پرتو X برای پلی وینیل الکل پیک مشخصی را در زاویه °۱۹/۳۷=2θ نشان می‌دهد که به دلیل پیوند قوی هیدروژنی بین‌مولکولی و درون مولکولی (El-Shamy *et al.*, 2014) و نشانگر ساختار نیمه کریستالی است که در شکل ۲–b نشان داده شده است و با نتایج گزارش شده در پژوهش‌های گذشته مطابقت دارد (Kim, 2008). با ترکیب یک ساختار کریستالی در دی‌اکسید تیتانیوم با یک ساختار نیمه کریستالی در پلی‌وینیل الکل یک ساختار نیمه کریستالی حاصل شد. فیلم‌های نیمه کریستالی 1 wt% PVA /TiO_2 پیک‌هایی را در زوایای ° ۷۴/۲، ۴۸/۰۱، ۳۶/۹۴، ۲۵/۴۱، ۱۹/۹۶ =2θ و PVA/ 2 wt% TiO_2 پیک‌هایی را در زوایای ° ۶۳/۰۸، ۵۵/۳۸، ۴۸/۳۲، ۳۸/۲۲، ۲۵/۵، ۲۰/۰۸ =2θ نشان می‌دهند که بیانگر وجود پلی‌وینیل الکل و دی‌اکسید تیتانیوم در فیلم‌ها است (Oleyaei *et al.*, 2016a).

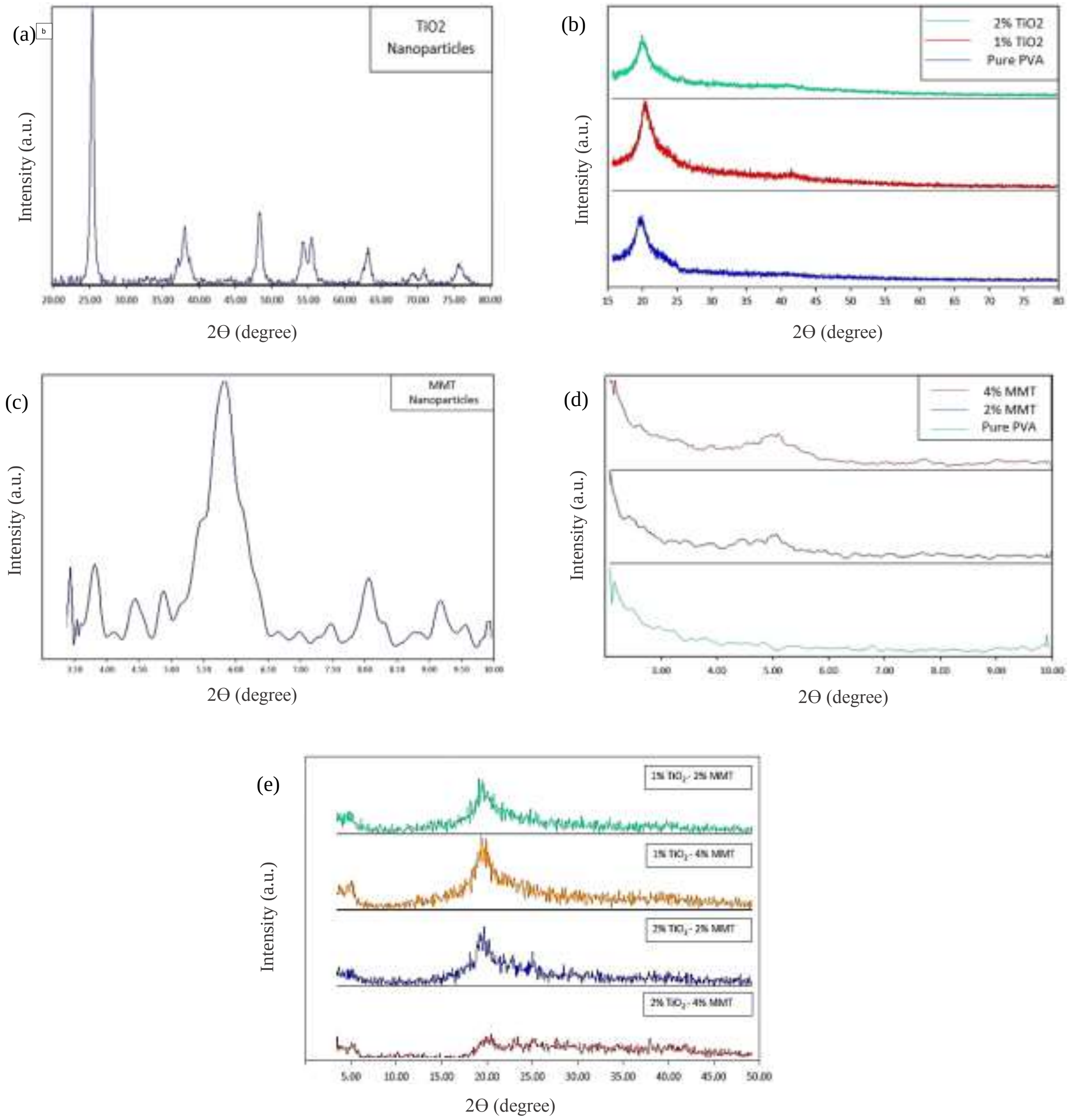
همان‌طور که در شکل ۲–d نشان داده شده است الگوی پراش پرتو X برای نانوکامپوزیت PVA/MMT نشانگر پیکی در زاویه ° ۵/۱ =2θ می‌باشد درحالی‌که برای MMT این پیک در زاویه °۵/۸۸ =2θ مشاهده شد و بیانگر این است که فاصله بین لایه‌ای افزایش پیدا کرده و این ممکن است به نفوذ پلیمر در بین صفحات مونت موریلونیت مربوط باشد (Ali *et al.*, 2013). در حقیقت حالت آب‌دوستی موجود در نانو رس اصلاح نشده به سبب وجود کاتیون در سطح مونت موریلونیت طبیعی، در این تحقیق Na^+ هیدراته، سبب برهم‌کنش نانو رس و پلیمر آب‌دوست PVA می‌گردد (Xiaozhi Tang, 2008) و با وجود گروه‌های هیدروکسیل و برهم‌کنش قوی بین PVA و MMT و گلیسرول زنجیرهای پلیمر در بین لایه‌های MMT نفوذ می‌کند (Cyras *et al.*, 2008) و به‌این‌ترتیب پیک موجود در MMT به حالت آمورف و پهن تبدیل می‌شود.

آزمون میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

شکل ۳ تصاویر میکروسکوپ الکترونی سطح مقطع نمونه‌های فیلم پلی‌وینیل الکل به همراه مخلوطی از ۱ و ۲ درصد وزنی TiO_2 و۲ و ۴ درصد وزنی از MMT را با استفاده از SEM برای بررسی پراکندگی و توزیع نانوذرات درون ماتریس پلیمر نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، نانو ذرات نسبتاً به‌خوبی در ماتریس پلیمر پراکنده شده‌اند (شکل ۳ a و b و c) و (شکل ۳ e و f و g). نتایج XRD حاکی از تعامل خوب بین نانوکامپوزیت‌های PVA/MMT و PVA/TiO_2 است، اگرچه تجمع MMT در برخی دامنه‌ها مشاهده شده است (شکل۳ d و h) که می‌توان گفت احتمالاً کافی نبودن فرایند فراصوت سبب تجمع نانوذرات MMT شده است یا به عبارت دیگر، فیلم نانوکامپوزیتی قبل از تعامل سازنده نانوذرات با مولکول‌های پلیمری تولید شده باشد همان‌طور که توسط یوسفی و همکاران (۲۰۱۹) نیز گزارش شده است.

مدل‌سازی آماری

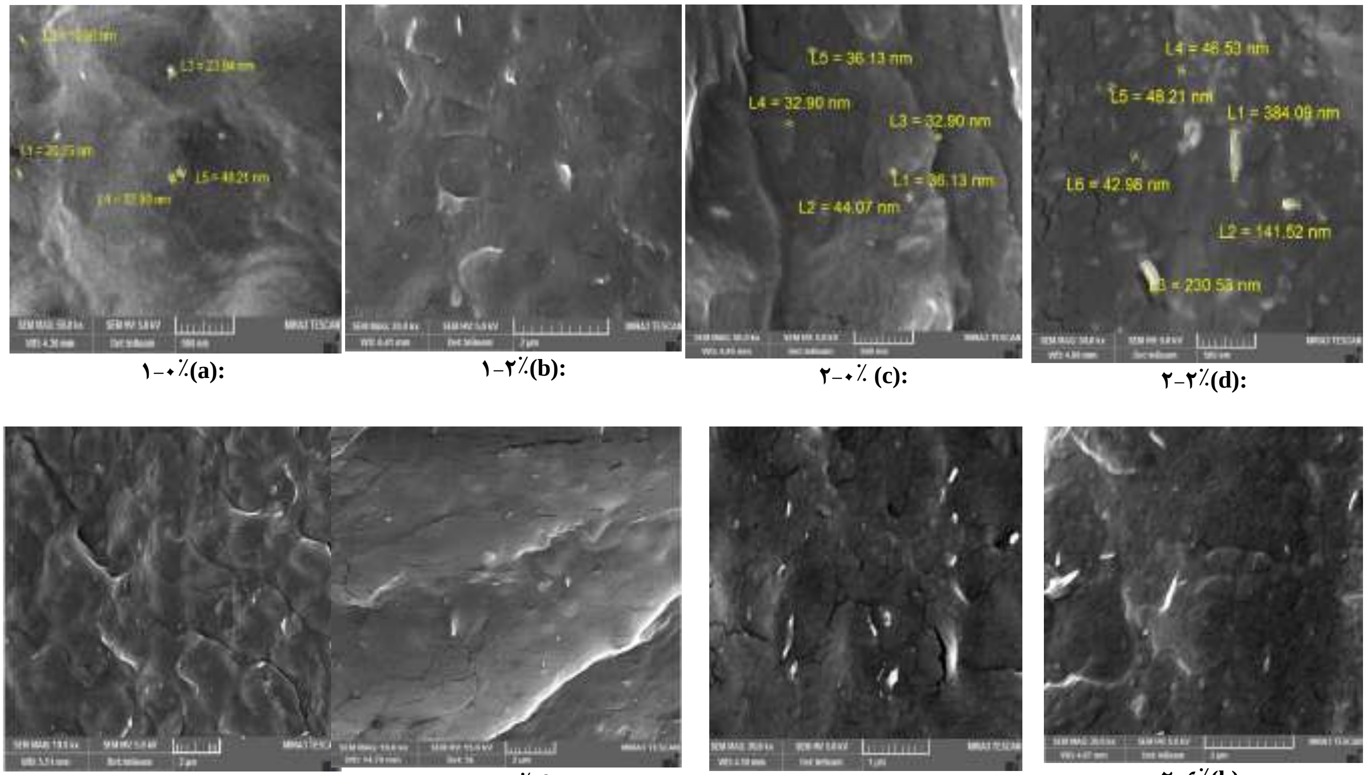
سطوح مختلف متغیرهای مستقل (مقدار نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم و مونت موریلونیت و ترکیب آن‌ها) بر خواص مکانیکی، مقاومت به کشش (TS)، مدول یانگ (YM)، رنگ (ΔE و WI) و میزان عبور نور (Transparency) از فیلم‌های نانو کامپوزیتی مورد بررسی قرار گرفت. با مقایسه مدل‌های مختلف برای پاسخ‌ها با در نظر گرفتن حداکثر مقدار R^2_{adj} حداقل ضریب تغییرات (CV) و حداقل مجموع مربعات خطای پیش بینی شده (PRESS) مدل‌های رگرسیونی مناسب برای پیش‌بینی ویژگی‌های فیلم‌ها با بررسی نتایج آزمایشگاهی حاصل ارائه شد.



شکل ۲- نمودار پراش پرتو ایکس (a) نانو ذرات TiO_2، (b) فیلم‌های نانوکامپوزیتی PVA/TiO_2، (c) نانوذرات MMT، (d) فیلم‌های نانوکامپوزیتی PVA/MMT، (e) فیلم‌های نانوکامپوزیتی $PVA/TiO_2/MMT$.

برای ارزیابی دقیق و کفایت مدل‌های انتخابی آنالیز ANOVA مورد استفاده قرار گرفت. جدول ۱ نتایج تجزیه واریانس برای مدل‌های پیشنهادی حاصل از تأثیر نانو ذرات بر ویژگی‌های فیلم‌های نانو کامپوزیتی را نمایش می‌دهد. P-values برای همه مدل‌های پیشنهادی کمتر از ۰/۰۵ بوده که بیانگر این است که مدل‌ها در سطح اطمینان ۹۵٪ معنی‌دار می‌باشند. ضرایب مدل‌ها با توجه به فاکتور P-Value و درصد سهم مؤثر ضرایب مدل که از تقسیم مجموع مربعات هر قسمت به مجموع مربعات کل به‌دست می‌آید موردبررسی قرار گرفت. مدل‌های نهایی ارائه‌شده برای پاسخ‌های مختلف، اجزای مختلف معنی‌داری در سطح معنی‌داری ۵٪ یا اینکه درصد سهم (PC%) بیشتر از ۵٪ دارند. با توجه به درصد سهم متغیرهای مدل، اجزاء خطی بیشترین سهم را در مقایسه با دیگر اجزاء در WI، ΔE و Opacity دارند. همچنین اجزاء درجه دوم بیشترین سهم را نسبت به اجزاء اثر متقابل در YM، ΔE و WI دارند. هرچند اثر متقابل فاکتورها فقط در

WI معنی‌دار نبود. همچنین درصد سهم خطای مدل نسبت به تغییرات کلی در همه پاسخ‌ها کمتر از ۰/۷٪ مشاهده شد. مدل‌های خلاصه شده به‌دست آمده برای پیش‌بینی تأثیر نانو ذرات بر نتایج حاصل در بخش‌های بعد ارائه‌شده است.



۱-۰٪(a): ۱-۲٪(b): ۲-۰٪ (c): ۲-۲٪(d):

۰-۲٪(e): ۰-۴٪(f): ۱-۴٪(g): ۲-۴٪(h):

شکل ۳- تصاویر SEM از فیلم‌های نانوکامپوزیتی PVA/TiO₂/MMT، مورفولوژی مقطعی (TiO₂- MMT): a) ٪۰-۱، b) ٪۲-۱ ، c) ٪۰-۲ ، d) ٪۲-۲، e) ٪۲-۰، f) ٪۴-۰ ، g) ٪۴-۱، h) ٪۴-۲.

ویژگی‌های مکانیکی

با توجه به جدول اثر نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم بر استحکام نهایی کششی در سطح اطمینان ۹۵ درصد معنی‌دار نبود. همچنین میزان سهم آن برابر با ۱۲/۱٪ بود. بنابراین اثر این فاکتور از مدل حذف شد. همچنین اثر خطی متقابل اجزای مدل x_1x_2 (P<۰/۰۵) معنی‌دار می‌باشد و یا به‌عبارت‌دیگر میزان غلظت دی‌اکسید تیتانیوم و مونت موریلونیت بر استحکام نهایی کششی مؤثر است. شکل ۴–a سطح پاسخ تخمینی برای استحکام کششی در برابر تغییرات دو نانوذره را نشان می‌دهد. با توجه به نتایج مشاهده می‌شود که با افزایش نانو ذرات به ماتریس پلیمر استحکام کششی نهایی در کل کاهش یافته است می‌توان گفت این کاهش به‌دلیل غیریکنواخت بودن ماتریس پلیمر در فیلم نانو کامپوزیتی می‌باشد که کاهش استحکام کششی با افزایش نانو ذرات تیتانیم اکسید مشهودتر است همان‌طور که در تحقیقی افزایش نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم به پروتئین آب‌پنیر کفیران سبب کاهش استحکام کششی شد (Zolfi *et al.*, 2014a). اگرچه در پژوهشی دیگر افزایش نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم بر نشاسته اثر مثبتی بر افزایش استحکام کششی داشته است (Oleyaei *et al.*, 2016a). کمترین کاهش مقاومت ۲/۶٪ در نانو کامپوزیت با صفر٪ دی‌اکسید تیتانیوم و ۴٪ مونت موریلونیت در مقایسه با دیگر تیمارها، مشاهده شد همان‌طور که در شکل ۵–a نیز قابل ملاحظه است. می‌توان گفت اثر هم‌افزایی دی‌اکسید تیتانیوم و مونت موریلونیت استحکام کششی را در این تیمار نسبت به موارد دیگر افزایش داده است.

فرم نهایی مدل رگرسیونی برای استحکام نهایی کششی در معادله ۵ مشخص شده است:

$$TS = ۲۳/۸۲ - ۰/۳۳\, x_۲ + ۰/۹۷\, x_۱ x_۲ \qquad (۵)$$

از سوی دیگر با توجه به نمودار سطح پاسخ ایجاد شده برای مدول یانگ شکل ۴–b با توجه به تغییرات نانوذرات، نتایج حاکی از افزایش مدول یانگ با افزایش نانو ذرات به ماتریس پلیمر می‌باشد به‌گونه‌ای که بیشترین مدول یانگ مربوط به نمونه نانوکامپوزیت (۱۴) (۱ درصد

دی‌اکسید تیتانیوم و ۴ درصد مونت موریلونیت) می‌باشد همان‌گونه که در شکل ۵–b نیز قابل مشاهده است. این اثر می‌تواند مربوط به تعامل بین ماتریس و نانو ذرات با تشکیل پیوند شیمیایی بین پلیمر و ذرات پرکننده باشد (Sapalidis *et al.*, 2011) با توجه به نتایج جدول تجزیه واریانس هر دو نانوذره به‌صورت خطی و اثر متقابل آن‌ها (P<۰/۰۱) و همچنین اثر نانو ذرات به‌صورت جداگانه و از مرتبه دوم بر نتایج حاصل مؤثر و معنی‌دار است.

مدل به‌دست‌آمده برای پیش‌بینی تأثیر نانو ذرات بر مدول یانگ به‌صورت زیر است:

$$YM = ۷/۵۶ + ۳۴/۲۳\,x_۱ - ۲/۱۶x_۲ + ۲/۰۵\,x_۱x_۲ - ۱۵/۳۱\,x_۱^{۲} + ۰/۹۸\,x_۲^{۲} \qquad (۶)$$

با توجه به این نتایج مقدار بهینه ۱٪ و ۴٪ از نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم و مونت موریلونیت مقادیر مناسب نانوذرات در فیلم نانوکامپوزیتی برای به‌دست آوردن رفتار مکانیکی مناسب در هر دو فاز الاستیک و پلاستیک برای استفاده بیشتر در بسته‌بندی مواد غذایی می‌باشند.

جدول ۱- نتایج تجزیه واریانس بررسی تأثیر نانوذرات بر ویژگی‌های فیلم‌های نانوکامپوزیت.

منبع تغییرات	درجه آزادی	TS		
		SS	P-value	PC(%)
مدل	۳	۳۰/۷۳	۰/۰۱۷۷*	۶۵/۷۲
x_1	۱	۵/۶۶	۰/۱۰۸۲ ns	۱۲/۱۰
x_2	۱	۹/۸۶	۰/۰۴۳۱*	۲۱/۰۸
x_1x_2	۱	۱۵/۲۱	۰/۰۱۷۰*	۳۲/۵۲
باقیمانده	۹	۱۶/۰۳		۳۴/۲۸
کل	۱۲	۴۶/۷۶		۱۰۰

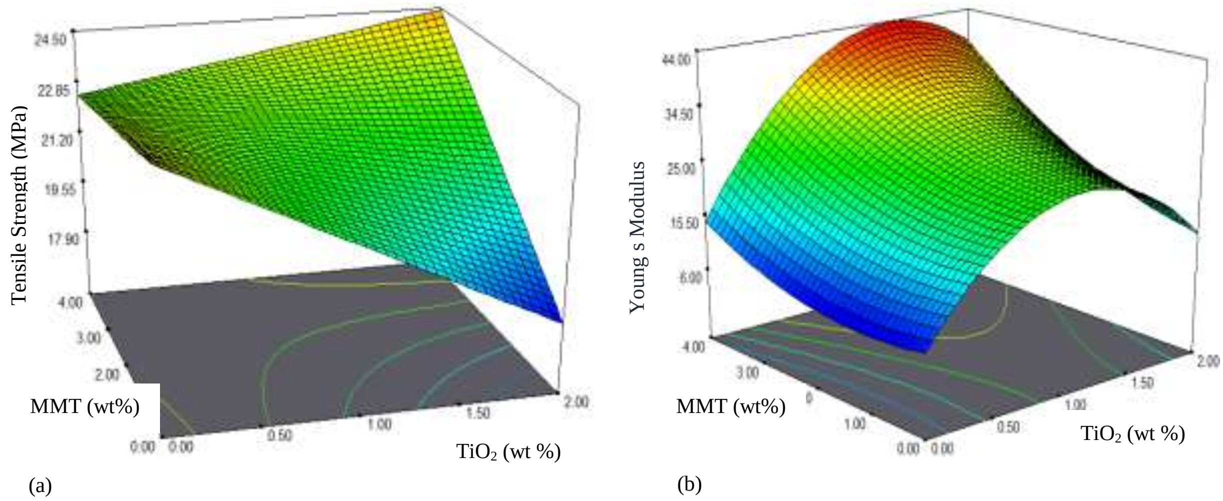
منبع تغییرات	درجه آزادی	WI			YM		
		SS	P-Value	PC(%)	SS	P-Value	PC(%)
مدل	۵	۲۰۱۳/۶۲	۰/۰۰۰۱**	۹۷/۲۳	۱۴۲۷/۴۶	۰/۰۰۰۱**	۹۸/۱۶
x_1	۱	۱۷۰۹/۹۴	۰/۰۰۰۱**	۸۲/۵۷	۳۵۵/۸۹	۰/۰۰۰۱**	۲۴/۴۷
x_2	۱	۷۸/۴۸	۰/۰۱۷۴*	۳/۷۸	۳۴۵/۳۵	۰/۰۰۰۱**	۲۳/۷۵
x_1x_2	۱	۱۵/۷۲	۰/۲۰۸۵ ns	۰/۷۶	۶۶/۹۹	۰/۰۰۴۱**	۴/۶۰
x_1^2	۱	۱۷۶/۷۵	۰/۰۰۲۴**	۸/۵۳	۶۴۷/۲۵	۰/۰۰۰۱**	۴۴/۵۱
x_2^2	۱	۰/۰۵۰	۰/۹۳۹۸ ns	۰/۰۰۲	۴۲/۱۵	۰/۰۱۲۸*	۲/۸۹
باقیمانده	۷	۵۷/۳۶		۲/۷۷	۲۶/۸۱		۱/۸۴
کل	۱۲	۲۰۷۰/۹۸		۱۰۰	۱۴۵۴/۲۶		۱۰۰

منبع تغییرات	درجه آزادی	Opacity			EΔ		
		SS	P-value	PC(%)	SS	P-value	PC(%)
مدل	۵	۲۱/۷۹	۰/۰۰۰۱**	۹۹/۶۷	۲۴۴۶/۳۷	۰/۰۰۰۱**	۹۸/۶۶
x_1	۱	۱۷/۱۰	۰/۰۰۰۱**	۷۸/۲۲	۲۰۰۵/۶۸	۰/۰۰۰۱**	۸۰/۸۹
x_2	۱	۳/۸۴	۰/۰۰۰۱**	۱۷/۵۷	۵۹/۳۵	۰/۰۰۹۴**	۲/۳۹
x_1x_2	۱	۰/۴۳	۰/۰۰۰۳**	۱/۹۶	۲۶/۸۸	۰/۰۴۸۵*	۱/۰۸
x_1^2	۱	۰/۰۰۰۴۳	۰/۸۴۰۷ ns	۰/۰۰۲	۲۷۰/۰۷	۰/۰۰۰۱**	۱۰/۸۹
x_2^2	۱	۰/۳۶	۰/۰۰۰۵**	۱/۶۴	۴/۹۹	۰/۳۳۸۵ ns	۰/۲۰
باقیمانده	۷	۰/۰۷		۰/۳۲	۳۳/۰۷		۱/۳۳
کل	۱۲	۲۱/۸۶		۱۰۰	۲۴۷۹/۴۴		۱۰۰

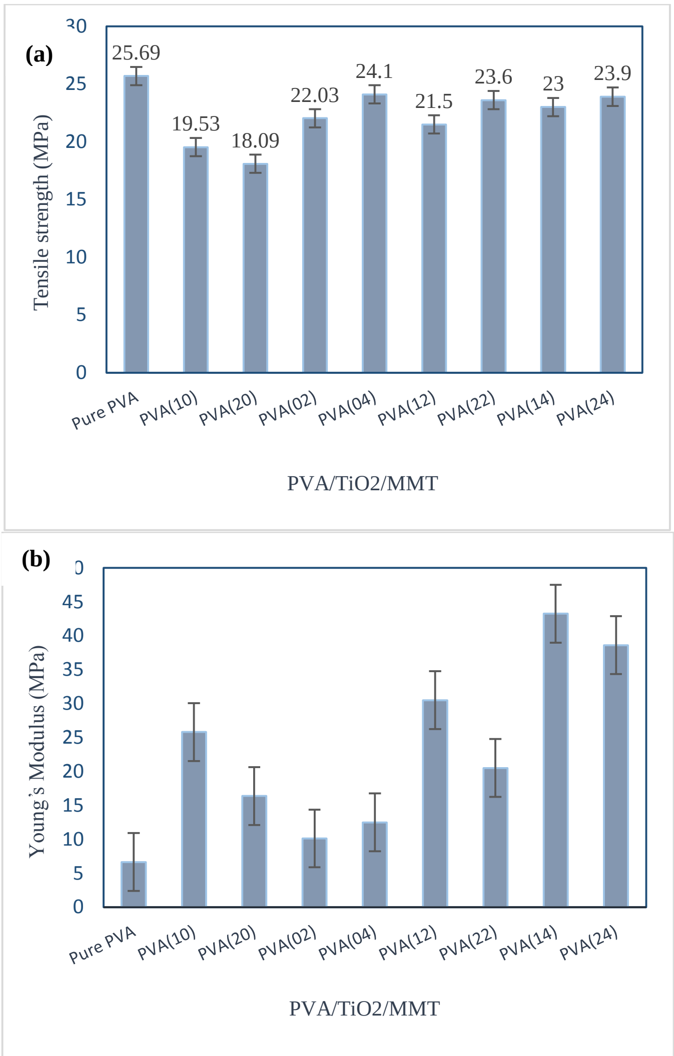
عبور نور و شفافیت

شفافیت یکی از ویژگی‌های بسیار مهم در فیلم‌هایی است که برای بسته‌بندی مواد غذایی استفاده می‌گردد (AGHILI *et al.*, 2016; Pereda *et al.*, 2011). شفافیت را می‌توان با سنجش میزان کدورت بررسی کرد به‌گونه‌ای که با افزایش کدورت، شفافیت کاهش می‌یابد (Pereda *et al.*, 2011).

نتایج تجزیه و تحلیل واریانس بر میزان شفافیت و عبور نور در جدول ۱ نشان داده شده است. با توجه به جدول و مقادیر P برای مدل (P<۰/۰۱) و همچنین مقدار عددی ضریب تبیین R^2_{adj} برای مدل رگرسیونی به‌دست‌آمده که برابر است با ۹۹/۴۵٪، می‌توان گفت مدل رگرسیونی به‌خوبی رابطه بین متغیرهای مستقل و متغیر وابسته را پیش‌بینی می‌کند.



شکل ٤- نمودار سطح پاسخ تأثیر سطوح مختلف TiO_2 و MMT بر a) استحکام کششی، b) مدول یانگ



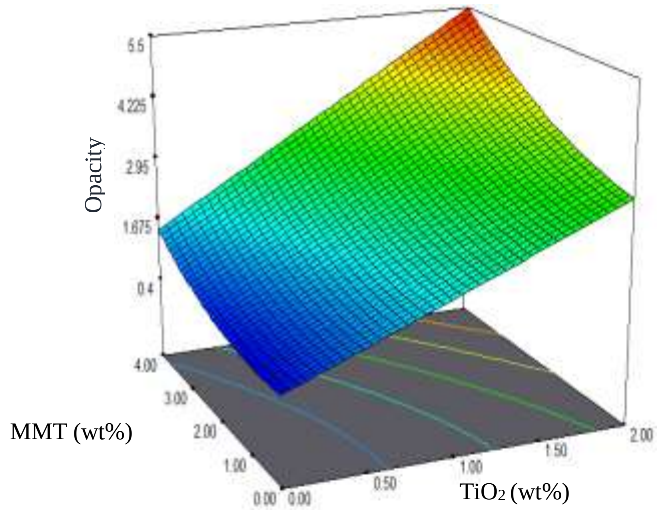
شکل ۵- خواص مکانیکی نانوکامپوزیت‌ها a) استحکام نهایی کششی b) مدول یانگ.

با توجه به جدول ۱ مقادیر P برای اثرات خطی، اثر متقابل و اثر درجه دوم MMT معنی‌دار است (P<۰/۰۱). به‌عبارت‌دیگر میزان غلظت دی‌اکسید تیتانیوم و مونت موریلونیت به‌طور خطی، اثر متقابل آن‌ها و نیز اثر درجه دوم مونت موریلونیت بر میزان عبور نور در nm ۶۰۰ تأثیر معنی‌داری دارد.

مدل به‌دست‌آمده برای پیش‌بینی تأثیر نانو ذرات بر میزان عبور نور در nm ۶۰۰ پس از حذف عوامل غیرمعنی‌دار به‌صورت زیر است:

$$Opacity = ۰/۵ + ۱/۳۶\, x_۱ - ۰/۱۲\, x_۲ + ۰/۱۶\, x_۱ x_۲ + ۰/۰۹\, x_۲^{۲} \quad (۷)$$

برای نمایش تغییرات میزان عبور نور با تغییرات متغیرهای مستقل، منحنی سطح پاسخ سه‌بعدی آن در شکل ۶ ترسیم شده است. همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود، با افزایش غلظت نانو ذرات میزان عبور نور کاهش می‌یابد. کاهش میزان عبور نور با افزودن نانو ذرات در پژوهش‌های دیگری ازجمله: نانو کامپوزیت متیل سلولز- مونت موریلونیت (Tunç *et al*., 2010)، آگار- مونت موریلونیت (Rhim, 2011)، بیونانوکامپوزیت آلژینات-مونت موریلونیت- سلولز (Abdollahi *et al*., 2013)، نشاسته سیب‌زمینی- مونت موریلونیت- دی‌اکسید تیتانیوم (Oleyaei *et al*., 2016a) نیز گزارش شده است، هرچند انتظار نمی‌رود عناصر تقویت‌کننده با قطر کمتر از یک‌دهم نور مرئی باعث پراکندگی نور شوند (Siró *et al*., 2010). همچنین با توجه به شکل می‌توان گفت تأثیر نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم بر کاهش میزان عبور نور بیشتر از مونت موریلونیت است. می‌توان گفت صفحات نانو ذرات مونت موریلونیت با ضخامت حدود ۱ نانومتر (کمتر از طول‌موج نور مرئی) در ماتریس پلیمر به‌خوبی پخش شده‌اند و کمتر مانع عبور نور می‌شوند (Zolfi *et al*., 2014b) اما با افزودن نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم عبور نور به‌طور چشم‌گیری کاهش می‌یابد. با توجه به شکل ۶ کمترین و بیشترین میزان عبور نور مربوط به نمونه فیلم (۲۴) (۲ درصد دی‌اکسید تیتانیوم و ۴ درصد مونت موریلونیت) و نمونه فیلم نانو کامپوزیتی (۰۲) (صفر درصد دی‌اکسید تیتانیوم و ۲ درصد مونت موریلونیت) می‌باشد.



شکل ٦- نمودار سطح پاسخ تأثیر سطوح مختلف TiO_2 و MMT بر میزان کدورت

ویژگی رنگ

رنگ فیلم یکی از مهم‌ترین ویژگی‌های ظاهری مهم در بازارپسندی بسته‌بندی محصولات غذایی است. نتایج اندازه‌گیری ویژگی‌های رنگی نمونه‌های فیلم در جدول ۲ مشخص شده است. در این جدول تفاوت رنگ‌سنجی کل (ΔE) با استفاده از پارامترهای L و a و b محاسبه و به همراه ضریب سفیدی (WI) هر نمونه گزارش شده است. تجزیه و تحلیل نتایج حاکی از این بود که پیش‌بینی تغییرات رنگ‌سنجی کل و نیز ضریب سفیدی نمونه‌های فیلم توسط مدل‌های رگرسیونی درجه دوم، متأثر از تغییر متغیرهای مستقل، امکان‌پذیر و در ادامه آورده شده است:

$$\Delta E = ۲/۳۶ + ۴۱/۶۷\, x_۱ + ۲/۸۷\, x_۲ - ۱/۲۹\, x_۱ x_۲ - ۱۰/۴\, x_۱^{۲} \quad (۸)$$

$$WI = ۷/۲۷ + ۳۲/۹۸\, x_۱ + ۱/۸۱\, x_۲ - ۸/۰۵\, x_۱^{۲} \quad (۹)$$

شکل ۷–a و ۷–b تغییرات رنگ‌سنجی و ضریب سفیدی هر نمونه را بر اساس تغییرات نانو ذرات نشان می‌دهد. با افزایش نانو ذرات به ماتریس پلیمر، افزایش معنی‌داری (P<۰/۰۱) در میزان ΔE مشاهده شد. نمونه فیلم (۲۴) (۲ درصد دی‌اکسید تیتانیوم و ۴ درصد مونت موریلونیت) کدرتر از سایر نمونه‌ها بود جدول ۲ درواقع وجود نانو ذرات TiO_2 و MMT در ماتریس پلیمر درخشندگی فیلم‌ها را کاهش می‌دهد و درنتیجه ΔE افزایش می‌یابد (Oleyaei *et al*., 2016a). با توجه به جدول ۱ افزایش نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم به‌صورت خطی و مرتبه دوم و به ترتیب با درصد سهم ۸۰/۸۹٪ و ۱۰/۸۹٪ بر ΔE معنی‌دار بود. درحالی‌که نانو ذرات مونت موریلونیت به‌صورت خطی و با درصد سهم ۲/۳۹٪ بر ΔE مؤثر بوده‌اند (P<۰/۰۱) همچنین اثر متقابل دو نانوذره نیز بر پاسخ معنی‌دار است (P<۰/۰۵).

شکل ۵–e بیانگر اثر افزایش نانو ذرات به ماتریس پلیمر بر میزان سفیدی فیلم‌ها می‌باشد. با توجه به شکل و جدول ۲ نمونه فیلم (۲۴) (۲ درصد دی‌اکسید تیتانیوم و ۴ درصد مونت موریلونیت) سفیدتر از سایر نمونه‌ها بوده و نمونه فیلم نانو کامپوزیتی (۰۲) (صفر درصد دی‌اکسید تیتانیوم و ۲ درصد مونت موریلونیت) سفیدی کمتری نشان داده و یا به عبارتی شفاف‌تر می‌باشند (P<۰/۰۵). در حقیقت سفیدتر بودن ناشی از وجود ناخالصی‌های بیشتر در فیلم و درنتیجه کدورت بیشتر می‌شود که همان‌طور که قبلاً اشاره شد دلیلی است بر کاهش میزان عبور نور، همان‌طور که در پژوهش‌های پیشین نتایج مشابهی گزارش‌شده است (He *et al*., 2016).

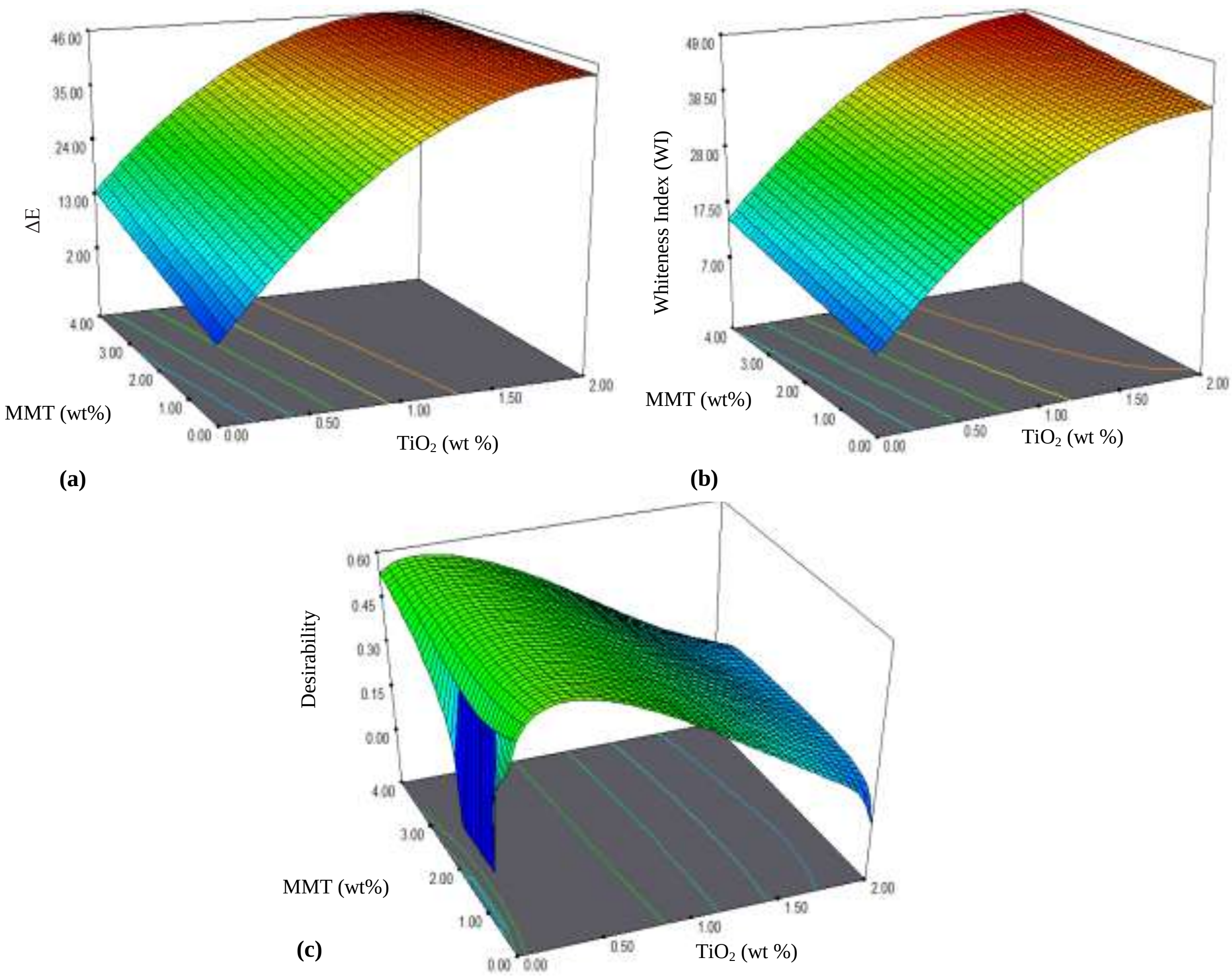
در نتیجه با توجه به شکل ۵–f، با تجزیه و تحلیل نتایج و در نظر گرفتن حالت‌های بیشینه برای مقاومت کششی و مدول یانگ و کمینه برای رنگ و خواص نوری فیلم‌ها و به‌منظور بسته‌بندی مواد غذایی حالت بهینه فیلم از نظر خواص مکانیکی و فیزیکی، فیلم نانو کامپوزیتی حاوی ۰/۵٪ دی‌اکسید تیتانیوم و ۴ درصد مونت موریلونیت با روش سطح پاسخ پیشنهاد شد.

جدول ۲- رنگ و عبور نور نمونه‌های مختلف فیلم نانو کامپوزیتی $PVA/TiO_2/MMT$

نمونه فیلم	ضخامت (mm)	Opacity	WI	ΔE
Pure PVA	۰/۱۴	۰/۱۰±۰/۴۵	۰/۲۱±۲/۸۸	۰/۲۸±۰/۰۰
PVA(۱۰)	۰/۱۴	۱/۳۹±۲/۲۶	۱/۵۰±۳۶/۶۴	۱/۴۸±۳۶/۲۳
PVA(۲۰)	۰/۱۴	۰/۰۸±۳/۱۱	۲/۴۷±۴۰/۸۱	۲/۸۷±۴۲/۰۴
PVA(۰۲)	۰/۱۴	۰/۰۴±۰/۶۳	۰/۴۲±۱۲/۲۳	۰/۴۳±۹/۵۵
PVA(۰٤)	۰/۱۱	۰/۴۱±۱/۴۷	۰/۶۰±۱۷/۵۶	۰/۶۰±۱۴/۷۶
PVA(۱۲)	۰/۱۴	۰/۲±۲/۲۸	۱/۸۹±۳۶/۹۶	۱/۸۸±۳۷/۰۳
PVA(۲۲)	۰/۱۴	۰/۱۷±۴/۱۳	۰/۹۶±۴۵/۵۹	۰/۸۳±۴۵/۵۴
PVA(۱٤)	۰/۱۰	۰/۶۶±۳/۴۸	۰/۶۶±۳۶/۹۱	۰/۸±۳۵/۹۵
PVA(۲٤)	۰/۱۰	۰/۱۴±۵/۴۴	۲/۴۴±۴۷/۵۶	۲/۲۳±۴۶/۴۳

نتیجه‌گیری

به‌منظور بهبود ویژگی‌های مکانیکی و فیزیکی فیلم بر پایه پلی‌وینیل الکل از نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم و مونت موریلونیت به‌عنوان نانوپرکننده‌ها استفاده شد و نانوکامپوزیت‌های $PVA/TiO_2/MMT$ با مقادیر مختلف نانوذره تولید شد. اثرات معنی‌دار خطی مونت موریلونیت و اثر متقابل اجزای مدل بر استحکام کششی (P<۰/۰۵) با استفاده از روش سطح پاسخ تعیین شد. نتایج بیانگر این بود که با افزایش نانوذرات به ماتریس پلیمر استحکام کششی نهایی در کل کاهش یافته است. می‌توان گفت این کاهش به دلیل غیریکنواخت بودن ماتریس پلیمر در فیلم نانو کامپوزیتی می‌باشد. همچنین اثرات دو نانوذره بر میزان مدول یانگ معنی‌دار بوده و کاربرد هم‌زمان دو نانوذره سبب بهبود مدول یانگ در فیلم‌های حاصل شد. نتایج تجزیه‌وتحلیل اثر نانو ذرات بر میزان عبور نور، مقدار سفیدی و اختلاف رنگ نمونه‌های فیلم با پلیمر خالص به روش سطح پاسخ بیانگر این بود که کاربرد هر دو نانوذره بر ΔE و میزان عبور نور در فیلم‌ها تأثیر معنی‌داری داشته است و نمونه فیلم با ۲٪ دی‌اکسید تیتانیوم و ۴٪ مونت موریلونیت کمترین میزان عبور نور را داشت. با توجه به نتایج حاصل نمونه فیلم (۲۴) سفیدتر از سایر نمونه‌ها بود که در حقیقت ناشی از وجود ناخالصی‌های بیشتر در فیلم و کدورت بیشتر فیلم بوده که نشانگر پتانسیل بالای این فیلم‌ها در صنعت برای بسته‌بندی مواد غذایی و کاهش واکنش‌های فتوشیمیایی است.



شکل ۷- نمودار سطح پاسخ تأثیر سطوح مختلف TiO_2 و MMT بر a) ΔE، b) ضریب سفیدی، c) نانو کامپوزیت بهینه

منابع

ابوالقاسمی فخری، ل.، قنبر زاده، ب.، دهقان نیا، ج. و انتظامی، ع. ا. ، ۱۳۹۰. اثر مونت موریلونیت و نانوبلور سلولوز بر خواص فیزیکی فیلم‌های آمیخته کربوکسی متیل سلولوز-پلی وینیل الکل. مجله علوم و تکنولوژی پلیمر, شماره ۶، صفحات ۴۵۵-۴۶۶.

Abdollahi, M., Alboofetileh, M., Rezaei, M., & Behrooz, R. 2013. Comparing physico-mechanical and thermal properties of alginate nanocomposite films reinforced with organic and/or inorganic nanofillers. *Food Hydrocolloids, 32*(2), 416-424.

Aghili, M. H. S., Emadi, B., Hosseini, F., & Sadrnia, H. 2016. Production of biodegradable edible films from tragacanth gum and determination of their physical and mechanical properties.

Ali, M. H., Kahder, M. M., Al-Saad, K. A., & Al-Meer, S. 2013. Properties of nanoclay PVA composites materials. *QScience Connect, 2013*(1), 1. Arora, A., & Padua, G. W., 2010. Nanocomposites in food packaging. *Journal of food science, 75*(1), R43-R49.

Bodaghi, H., Mostofi, Y., Oromiehie, A., Ghanbarzadeh, B., & Hagh, Z. G. 2015. Synthesis of clay–TiO_2 nanocomposite thin films with barrier and photocatalytic properties for food packaging application. *Journal of Applied Polymer Science*, *132*(14).

Chen, H. 1995. Functional properties and applications of edible films made of milk proteins. *Journal of dairy science, 78*(11), 2563-2583.

Cheng, L. H., Karim, A. A., & Seow, C. C. 2006. Effects of water-glycerol and water-sorbitol interactions on the physical properties of konjac glucomannan films. *Journal of food science*, *71*(2), E62-E67.

Ciprari, D. L. 2004. *Mechanical characterization of polymer nanocomposites and the role of interphase.* Georgia Institute of Technology.

Cyras, V. P., Manfredi, L. B., Ton-That, M.-T., & Vázquez, A. 2008. Physical and mechanical properties of thermoplastic starch/montmorillonite nanocomposite films. *Carbohydrate polymers*, *73*(1), 55-63.

Destéfanis, H. A. 2013. Barrier properties and structural study of nanocomposite of HDPE/montmorillonite modified with polyvinylalcohol. Journal of Chemistry, 2013.

El-Shamy, A., Attia, W., & El-Kader, K. A. 2014. The optical and mechanical properties of PVA-Ag nanocomposite films. *Journal of Alloys and Compounds*, *590*, 309-312.

Gharoy Ahangar, E., Abbaspour-Fard, M. H., Shahtahmassebi, N., Khojastehpour, M., & Maddahi, P. 2015. Preparation and characterization of PVA/ZnO nanocomposite. *Journal of food processing and preservation*, 39(6), 1442-1451.

Gontard, N., Guilbert, S., & CUQ, J. L. 1993. Water and glycerol as plasticizers affect mechanical and water vapor barrier properties of an edible wheat gluten film. *Journal of food science*, 58(1), 206-211.

He, Q., Zhang, Y., Cai, X., & Wang, S. 2016. Fabrication of gelatin–TiO_2 nanocomposite film and its structural, antibacterial and physical properties. *International journal of biological macromolecules, 84*, 153-160.

Hussain, F., Hojjati, M., Okamoto, M., & Gorga, R. E. 2006. Review article: polymer-matrix nanocomposites, processing, manufacturing, and application: an overview. *Journal of composite materials, 40*(17), 1511-1575.

Kaler, V., Pandel, U., & Duchaniya, R. 2018. Development of TiO_2/PVA nanocomposites for application in solar cells. *Materials Today: Proceedings, 5*(2), 6279-6287.

Kim, S. W. 2008. Preparation and barrier property of poly (vinyl alcohol)/SiO_2 hybrid coating films. *Korean Journal of Chemical Engineering, 25*(5), 1195-1200.

Kubacka, A., Serrano, C., Ferrer, M., Lünsdorf, H., Bielecki, P., Cerrada, M. L., & Fernández-García, M. 2007. High-performance dual-action polymer− TiO_2 nanocomposite films via melting processing. *Nano Letters, 7*(8), 2529-2534.

Kumar, P. 2009. Development of bio-nanocomposite films with enhanced mechanical and barrier properties using extrusion processing.

Mahshid, S., Ghamsari, M. S., Askari, M., Afshar, N., & Lahuti, S. 2006. Synthesis of TiO_2 nanoparticles by hydrolysis and peptization of titanium isopropoxide solution. *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics, 9*(2), 65-68.

Muratore, G., Nobile, D., Buonocore, G., Lanza, C., & Asmundo, N. 2005. The influence of using biodegradable packaging films on the quality decay kinetic of plum tomato (*PomodorinoDatterino*). *Journal of food engineering, 67*(4), 393-399.

Oleyaei, S. A., Almasi, H., Ghanbarzadeh, B., & Moayedi, A. A. 2016a. Synergistic reinforcing effect of TiO_2 and montmorillonite on potato starch nanocomposite films: Thermal, mechanical and barrier properties. *Carbohydrate polymers*, *152*, 253-262.

Oleyaei, S. A., Almasi, H., Ghanbarzadeh, B., & Moayedi, A. A. 2016b. Synergistic reinforcing effect of TiO_2 and montmorillonite on potato starch nanocomposite films: Thermal, mechanical and barrier properties. Carbohydrate polymers, 152, 253-262.

Paralikar, S. A., Simonsen, J., & Lombardi, J. 2008. Poly (vinyl alcohol)/cellulose nanocrystal barrier membranes. Journal of Membrane Science, 320(1-2), 248-258.

Pereda, M., Amica, G., Rácz, I., & Marcovich, N. E. 2011. Structure and properties of nanocomposite films based on sodium caseinate and nanocellulose fibers. *Journal of Food Engineering, 103*(1), 76-83.

Ren, J., Wang, S., Gao, C., Chen, X., Li, W., & Peng, F. 2015. TiO_2-containing PVA/xylan composite films with enhanced mechanical properties, high hydrophobicity and UV shielding performance. Cellulose, 22(1), 593-602.

Rhim, J.-W. 2011. Effect of clay contents on mechanical and water vapor barrier properties of agar-based nanocomposite films. Carbohydrate polymers, 86(2), 691-699.

Rhim, J.-W., & Ng, P. K. 2007. Natural biopolymer-based nanocomposite films for packaging applications. Critical reviews in food science and nutrition, 47(4), 411-433.

Rouhi, M., Razavi, S. H., & Mousavi, S. M. 2017. Optimization of crosslinked poly (vinyl alcohol) nanocomposite films for mechanical properties. *Materials Science and Engineering: C, 71*, 1052-1063.

Sapalidis, A. A., Katsaros, F. K., & Kanellopoulos, N. K. 2011. PVA/montmorillonite nanocomposites: development and properties. *Nanocomposites and polymers with analytical methods*, 29-50.

Siró, I., & Plackett, D. 2010. Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: a review. *Cellulose, 17*(3), 459-494.

Tang, X. 2008. *Use of extrusion for synthesis of starch-clay nanocomposites for biodegradable packaging films.* Kansas State University.

Tang, X., Kumar, P., Alavi, S., & Sandeep, K. 2012. Recent advances in biopolymers and biopolymer-based nanocomposites for food packaging materials. *Critical reviews in food science and nutrition, 52*(5), 426-442.

Tunç, S., & Duman, O. 2010. Preparation and characterization of biodegradable methyl cellulose/ montmorillonite nanocomposite films. *Applied Clay Science, 48*(3), 414-424.

Venkatesan, R., & Rajeswari, N. 2017. TiO_2 nanoparticles/poly (butylene adipate-co-terephthalate) bionanocomposite films for packaging applications. Polymers for Advanced Technologies.

Xiao-e, L., Green, A. N., Haque, S. A., Mills, A., & Durrant, J. R. 2004. Light-driven oxygen scavenging by titania/polymer nanocomposite films. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 162*(2-3), 253-259.

Yan, Q., Hou, H., Guo, P., & Dong, H. 2012. Effects of extrusion and glycerol content on properties of oxidized and acetylated corn starch-based films. Carbohydrate polymers, 87(1), 707-712.

Yang, C.-C., & Lee, Y.-J. 2008. Preparation and characterization of the PVA/MMT composite polymer membrane for DMFC. *ECS Transactions, 13*(28), 1-20.

Yousefi, A., Savadkoohi, B., Zahedi, Y., Hatami, M., & Ako, K. 2019. Fabrication and characterization of hybrid sodium montmorillonite/TiO_2 reinforced cross-linked wheat starch-based nanocomposites. International journal of biological macromolecules, 131, 253-263.

Zolfi, M., Khodaiyan, F., Mousavi, M., & Hashemi, M. 2014a. Development and characterization of the kefiran-whey protein isolate-TiO_2 nanocomposite films. *International journal of biological macromolecules, 65*, 340-345.

Zolfi, M., Khodaiyan, F., Mousavi, M., & Hashemi, M. 2014b. The improvement of characteristics of biodegradable films made from kefiran–whey protein by nanoparticle incorporation. *Carbohydrate polymers, 109*, 118-125.

Iranian Food Science and Technology Research Journal
Vol. 17, No. 2, June. July. 2021, p. 299- 313

نشریه پژوهشهای علوم و صنایع غذایی ایران
جلد ۱۷، شماره ۲، خرداد-تیر ۱۴۰۰ ص. ۳۱۳-۲۹۹

Optimizing mechanical and optical properties of nanocomposite films based on polyvinyl alcohol for food packaging

M. Zamanian[1], H. Sadrnia[2], M. Khojastehpour[3], F. Hosseini[4], J. Thibault[5]

Received: 2020.01.23
Accepted: 2020.06.02

Introduction: Among the different types of polymers used for packaging and coating, polyvinyl alcohol (PVA), given its very enviable properties, has been used in various industrial applications. It is used for instance as controlled release in pharmaceutical elements, paper, textile and food supplement coating due to its good physical properties, chemical resistance, thermostability, film-forming capability, efficiency and biodegradability. The aim of this work was to examine the combined effect of montmorillonite (MMT) platelets and titanium oxide (TiO_2) spherical nanoparticles on the physical and mechanical properties of PVA/ TiO_2/MMT nanocomposites, and to determine the optimal combination to provide good properties, using response surface methodology (RSM).

Materials & methods: PVA, PVA/TiO_2, PVA/MMT and PVA/ TiO_2/MMT nanocomposite films were prepared by the solution casting method. For each sample, 1.8 g of PVA was dissolved in 50 mL deionized water and maintained for 24 h at room temperature. The mixture was then heated to 90˚C and stirred using a magnetic stirrer up to 3 h to ensure the complete dissolution of PVA, followed by cooling down the solution to room temperature. Various amounts of TiO_2 nanoparticles (1 and 2 w% on a dry basis) were added to deionized water and agitated with a stirrer for 12 h at 500 rpm. This method was also used for MMT (2 and 4 w% on a dry basis). The nanoparticle suspension was subjected to ultrasonic homogenization for 20 min to ensure a good dispersion. The 50 mL nanoparticle suspension was added to the PVA solution drop by drop during a period of 5 min while maintaining intense stirring (1000 rpm). Mixing was continued and glycerol (30 w% based on the polymer) was added. Vacuum with a rotary vacuum pump was applied to remove air bubbles from the solution. The solution was poured into a 15-cm internal diameter Petri dish with a perfectly flat bottom and carefully aligned horizontally. Homogeneous films were peeled off after drying in an air oven at 40˚C for 72 h. Scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction analysis (XRD) were performed for characterizing the morphology of nanocomposite films. The effect of these two nanoparticles on physical and mechanical properties, was evaluated by response surface methodology (RSM). A three-level factorial design was used to define the test points for the series of experiments. Among the various design alternatives suggested by theoretical algorithm, the selected design consisted of 13 experiments including five replicate central points used for variance calculation. Furthermore, PVA film data were analyzed using the Design-Expert program (Version 7.0, Stat-Ease Inc., Minneapolis, Minnesota) to find the optimum combination of constituents for the best properties.

Results and discusions: X-ray diffraction patterns showed that the nanoparticles were well dispersed in the polymer matrix of PVA/ TiO_2 and PVA / MMT films with layered microstructure. In addition, the linear effect of MMT nanoparticles and the interaction of TiO_2 and MMT on tensile strength were significant. The linear, quadratic and interaction effects of both nanoparticles on Young's modulus were also significant. In general, the optimum values of TiO_2 and MMT were 1% and 4% respectively for mechanical properties. The presence of both nanoparticles had a significant effect on transparency and ΔE. Results of nanocomposite films indicated that the film with 2% TiO_2 and 4% MMT has higher WI and actually is darker than other samples. By analyzing different results with response surface method, the nanocomposite film with 0.5% TiO_2 and 4% MMT was proposed as optimum combination for mechanical and physical properties

Keywords: Nanocomposite, Poly vinyl alcohol, Food packaging.

---

1. Ph.D. Student, Biosystems Engineering Department, Ferdowsi University of Mashhad. Iran.
2, 3. Associate Professor, Biosystems Engineering Department, Ferdowsi University of Mashhad. Iran.
4. Assistant Professor, Department of Food Additives, Iranian Academic Centre for Education Culture and Research (ACECR), Mashhad. Iran.
5. Professor, Department of Chemical and Biological Engineering, University of Ottawa, Ottawa, Ontario, Canada K1N 6N5 .
(*Corresponding Author Email: hassan.sadrnia@um.ac.ir)